

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JPO/03/00111  
10.07.03  
PCT-70807  
(10472)

REC'D 01 AUG 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

JP03/08111

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月11日

出願番号

Application Number:

特願2002-202837

[ST.10/C]:

[JP2002-202837]

出願人

Applicant(s):

住友電気工業株式会社

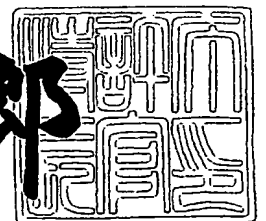
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17:1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3035003

【書類名】 特許願

【整理番号】 102I0216

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D 39/00  
A61L 2/10

【発明の名称】 多孔質半導体及びこれを用いたフィルター

【請求項の数】 15

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

    【氏名】 河合 千尋

【特許出願人】

    【識別番号】 000002130

    【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100116713

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 酒井 正己

【選任した代理人】

    【識別番号】 100078994

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小松 秀岳

【選任した代理人】

    【識別番号】 100089299

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 旭 宏

【選任した代理人】

    【識別番号】 100094709

    【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100117145

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 165251

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0107279

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質半導体及びこれを用いたフィルター

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンスまたはフォトルミネッセンスによる発光機能を有する半導体材料を、連通孔を有する多孔体に形成してなる多孔質半導体。

【請求項 2】 前記多孔体の気孔率が 30%以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の多孔質半導体。

【請求項 3】 前記半導体材料のバンドギャップが 3.1 eV 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の多孔質半導体。

【請求項 4】 前記半導体材料のバンドギャップが 3.1 ~ 6.2 eV であることを特徴とする請求項 3 に記載の多孔質半導体。

【請求項 5】 多孔体が p n 接合構造を有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の多孔質半導体。

【請求項 6】 平均アスペクト比が 5 以上の柱状に成長した半導体材料の結晶が 3 次元的に絡み合った構造を有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の多孔質半導体。

【請求項 7】 平均細孔径が 0.0003 ~ 100  $\mu$ m であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の多孔質半導体。

【請求項 8】 半導体材料の結晶粒子の表面が光触媒機能を有する粒子でコーティングされていることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の多孔質半導体。

【請求項 9】 請求項 1 ~ 8 に記載の多孔質半導体からなる濾過フィルター。

【請求項 10】 連通孔を有するセラミックスまたは金属の多孔体を基材とし、この内部または表面の少なくともいずれかに、請求項 1 ~ 8 に記載の多孔質半導体が配置された構造を有する濾過フィルター。

【請求項 11】 前記基材の気孔率が 30%以上であることを特徴とする請求項 10 に記載の濾過フィルター。

【請求項 1 2】 前記基材が SiC、GaN 及び AlN の少なくとも一種又はこれらの混晶からなることを特徴とする請求項 1 0 又は 1 1 に記載の濾過フィルター。

【請求項 1 3】 前記基材が、柱状に成長した  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粒子が 3 次元的に絡み合った構造を持つ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 多孔体であることを特徴とする請求項 1 0 又は 1 1 に記載の濾過フィルター。

【請求項 1 4】 前記基材の表面に配置された多孔質半導体層の厚さが 1 ~ 1 0 0 0  $\mu$ m であることを特徴とする請求項 1 0 ~ 1 3 のいずれかに記載の濾過フィルター。

【請求項 1 5】 前記基材の平均細孔径が 0. 0 1 ~ 1 0 0 0  $\mu$ m であることを特徴とする請求項 1 0 ~ 1 4 のいずれかに記載の濾過フィルター。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機物、細菌、ウイルス、その他の有害物質の捕集並びに捕集物の殺菌及び分解を行うための濾過フィルターに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、半導体発光デバイスには、短波長を発光する半導体材料・素子が要求されている。特に、バンドギャップが大きい、すなわち大凡の波長が 4 0 0 nm 以下の紫外線を発光する素子は、光触媒の光源として使用できること及び殺菌機能を付与できることから期待されている。

【0 0 0 3】

紫外発光する半導体材料としては GaN や AlN、ZnO、またはダイヤモンドなどが知られている。これらの材料のバンドギャップとそれに対応する発光波長は、GaN が 3. 3 9 eV、3 6 6 nm、AlN が 6. 2 eV、2 0 0 nm、ZnO が 3. 3 5 eV、3 7 0 nm、ダイヤモンドが 5. 4 7 eV、2 2 7 nm であり、Al-Ga-N 三元系半導体では、3. 3 eV ~ 6. 2 eV、2 0 0 nm から 3 6 6 nm までの可変の値を取る。近年は、これら半導体の発光ダイオー

ドやレーザーダイオードへの応用研究、さらには、受光素子（フォトダイオード）への応用研究が盛んに行われている。

## 【0004】

一般的には、紫外線は約100～400nm程度の波長を持つ電磁波を意味するが、その波長によって、UV-A（325～400nm）、UV-B（280～325nm）、UV-C（100～280nm）に大別される。UV-Cの内、100～200nmの波長は真空紫外線と呼ばれる。

## 【0005】

これらの内、254nm線はウイルス、細菌等のDNAを直接破壊することから、強力な殺菌作用を持つことが知られており、紫外線ランプに使用されている。180～254nm線は下水の浄化などの水処理に有用である。このほか、光造形には333～364nm線が、紫外線硬化樹脂の硬化用には200～400nm線が広く用いられる。

## 【0006】

現在これらの紫外線は、主として水銀ランプにより発生させている。最近では、環境に有害な水銀を用いない方法として、水銀ランプの替わりに半導体発光ダイオードを利用することが検討され、一部実用化もされている。

## 【0007】

一方、 $TiO_2$ などを主成分とする光触媒にも紫外線光源が必要である。光触媒は主として $TiO_2$ 微粒子からなり、紫外線を照射することで発生する酸素ラジカルが有機物や汚れを構成する分子に反応して、これを分解するものである。光触媒は、下水浄化、空気清浄機、有害ガスの分解装置などへ適用されている。光触媒作用を発現させるためには、 $TiO_2$ （アナターゼ型）のバンドギャップである3.2eV以上のエネルギー（388nm以下の波長に相当する）を持つ紫外線を照射する必要がある。ここでもやはり、ブラックライトなどの水銀ランプが使用されている他、半導体発光ダイオードも検討され、一部実用化もされている。また、可視光で機能する光触媒も発明されており、 $TiO_2$ に一部窒素をドープした材料は400～500nmの可視光でも励起され、光触媒作用を発揮する。但し、紫外励起タイプの光触媒よりは効果は弱い。

## 【 0 0 0 8 】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところで、ウイルスや細菌、さらには有機物を効率よく殺菌するためには、これらを一旦捕集して、その捕集体に集中して紫外線を照射する必要がある。なぜなら、紫外線は空気中、または液体中で減衰しやすいためである。特に、下水処理などの浮遊物が多く存在する液中では極めて到達距離が小さく、原液中の浮遊物を一旦沈殿させたり、濾過膜で濾過したりした後に、紫外線を照射している。また、気体中では、雰囲気を紫外線減衰率の小さい窒素雰囲気にするか、あるいは、出力の大きな水銀ランプを使用して到達距離を大きくしたりして対応している。しかしながら、これらの方法は大きなコストアップにつながるために実用化には大きな問題となっている。

## 【 0 0 0 9 】

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、有機物、細菌、ウイルス、その他の有害物質の捕集並びに捕集物の殺菌及び分解を低コストで極めて効率よく行うことができるフィルターを提供することを目的とする。

## 【 0 0 1 0 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、殺菌や有機物分解を極めて効率よく行うことに関して鋭意検討した結果、紫外線発光するワイドバンドギャップ半導体材料を多孔質構造として発光機能を持つ濾過フィルターとし、これを空気清浄機等の濾過フィルターとして用いることにより上記課題を解決することが出来ることを見出して本件発明を完成させた。

すなわち、本発明は以下の構成を有する。

## 【 0 0 1 1 】

(1) エレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンスまたはフォトルミネッセンスによる発光機能を有する半導体材料を、連通孔を有する多孔体に形成してなる多孔質半導体。

(2) 前記多孔体の気孔率が30%以上であることを特徴とする上記(1)に記載の多孔質半導体。

(3) 前記半導体材料のバンドギャップが3.1 eV以上であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の多孔質半導体。

(4) 前記半導体材料のバンドギャップが3.1~6.2 eVであることを特徴とする上記(3)に記載の多孔質半導体。

(5) 多孔体がpn接合構造を有することを特徴とする上記(1)~(4)のいずれかに記載の多孔質半導体。

【0012】

(6) 平均アスペクト比が5以上の柱状に成長した半導体材料の結晶が3次元的に絡み合った構造を有することを特徴とする上記(1)~(5)のいずれかに記載の多孔質半導体。

(7) 平均細孔径が0.0003~100  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする上記(1)~(6)のいずれかに記載の多孔質半導体。

(8) 半導体材料の結晶粒子の表面が光触媒機能を有する粒子でコーティングされていることを特徴とする上記(1)~(7)のいずれかに記載の多孔質半導体。

【0013】

(9) 上記(1)~(8)に記載の多孔質半導体からなる濾過フィルター。

(10) 連通孔を有するセラミックスまたは金属の多孔体を基材とし、この内部または表面の少なくともいずれかに、上記(1)~(8)に記載の多孔質半導体が配置された構造を有する濾過フィルター。

(11) 前記基材の気孔率が30%以上であることを特徴とする上記(10)に記載の濾過フィルター。

(12) 前記基材がSiC、GaN及びAlNの少なくとも一種又はこれらの混晶からなることを特徴とする上記(1)又は(11)に記載の濾過フィルター。

【0014】

(13) 前記基材が、柱状に成長した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粒子が3次元的に絡み合った構造を持つ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体であることを特徴とする上記(10)または(11)に記載の濾過フィルター。

(14) 前記基材の表面に配置された多孔質半導体層の厚さが1~1000  $\mu\text{m}$



であることを特徴とする上記（１０）～（１３）のいずれかに記載の濾過フィルター。

（１５）前記基材の平均細孔径が $0.01 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることを特徴とする上記（１０）～（１４）のいずれかに記載の濾過フィルター。

【００１５】

【発明の実施の形態】

本発明の構成について説明する。

図１は本発明の濾過フィルターの構造を示す模式図であり、濾過フィルターは多孔質基材と多孔質半導体膜とからなる。流体中に浮遊する細菌、有機物を多孔質半導体膜からなる発光濾過フィルターにより濾過すると、多孔質半導体膜の細孔径よりも大きな細菌、有機物粒子が捕捉される。多孔質半導体膜には電極が形成されており、これに電圧を印加することにより、エレクトロルミネセンス現象によって発光が生じ、これにより、捕捉された細菌、有機物粒子が殺菌および分解される（図１（ｂ１））。

【００１６】

電極を通して電圧を印加する替わりに、レーザー光などを照射するとフォトルミネセンス現象により、また電子線を照射するとカソードルミネセンス現象により発光して、同様に殺菌、分解ができる。

【００１７】

基材を持たない構造でもよいが、GaNやダイヤモンドなどの材料は高価であるので、基材を用いるほうが経済的といえる。多孔質半導体膜は、基材の表面に形成してもよいし、基材の内部でもよい。基材を用いることで、例えば、高強度多孔体基材を用いて強度を持たせれば、半導体膜には強度を付与する必要がなくなるという利点がある。

【００１８】

多孔質半導体膜が $254 \text{ nm}$ の紫外線を発光する場合には殺菌が可能になる。紫外線は、その波長が短いほど高いエネルギーを持ち、化学結合を直接切断する機能が向上するため、有機物分解に関しては、短波長ほど好ましい。とりわけ $180 \sim 260 \text{ nm}$ ほどの深紫外線は有機物分解には最適である。一方、 $300 \sim$

400nm以上の紫外線は、化学結合を直接切断する機能は小さいが、この場合は、多孔質半導体膜に $\text{TiO}_2$ などの光触媒粒子をコーティングすることにより分解が可能になる。すなわち、 $\text{TiO}_2$ がこの紫外線を吸収して励起されて活性酸素ラジカルを発生し、これが有機物と反応して有機物を分解する。

## 【0019】

このような機能を発現するためには、対応する波長を発光する半導体材料を選択する必要がある。前記したように、各材料の発光波長は、ダイヤモンドが227nm、 $\text{GaN}$ が366nm、 $\text{AlN}$ が200nm、 $\text{ZnO}$ が370nm程度であり、 $\text{Al-Ga-N}$ 三元系半導体では、200～366nmまで可変の値となる。

## 【0020】

実際はこれらの材料に不純物元素が添加されているので、基本的には発光波長はやや長波長側へシフトするが、周知の不純物量制御により、目的とする波長を発光する多孔質半導体膜とすることができる。多孔質半導体膜には、各種不純物元素をドーピングすることにより半導体膜のバンドギャップ以外に、電気抵抗を制御することができる。また、多孔質半導体膜を層状構造にし、 $\text{pn}$ 接合を形成すると、発光効率はより高くすることができるのは、通常の発光ダイオードと同じである。

ドーピングする不純物としては、例えば $\text{GaN}$ では、 $\text{Mg}$ を添加するとp型、 $\text{Si}$ を添加すればn型となるし、 $\text{B}$ を添加すれば、 $\text{GaN}$ 自体のバンドギャップを大きくすることもできる。

## 【0021】

多孔質半導体膜を構成する結晶粒子の形状は、アスペクト比の大きな柱状粒子やウィスカーにすることが好ましい。一般に、ウィスカーには、不純物や転位などの結晶欠陥が少なく高い結晶性を有するため、半導体固有のバンドギャップに相当する波長での発光（バンド端発光）の強度が高くなる。

## 【0022】

また、このような柱状またはウィスカー結晶が三次元的に相互に絡み合った構造の多孔質膜にすることにより、多孔質膜の強度を大きくすることができ、高い

信頼性に通じることに加え、このような構造を濾過フィルターとして使用すると、球状粒子から構成される濾過フィルターよりも高い透過性能を発揮することができる。アスペクト比は5以上であることが好ましい。これより小さいと高い透過性能と高強度が得られない。

## 【0023】

多孔質半導体膜は連通孔（開気孔）を有することが必要であるが、とりわけ、気孔率が30%以上であることが好ましい。これ未満の場合、濾過抵抗が大きくなるという欠点が出る。

## 【0024】

多孔質半導体膜の細孔径は、平均細孔径で $0.0003\mu\text{m}$ （3Å）～ $100\mu\text{m}$ であることが好ましい。細菌やウイルスの捕捉の場合、 $0.01\mu\text{m}$ 以下の細孔径であれば大凡全てを捕捉できる。

さらには、 $0.001\mu\text{m}$ （10Å）～ $10\mu\text{m}$ の範囲は、限外濾過、および精密濾過と呼ばれる細孔範囲で、有機物や細菌・ウイルス・浮遊物の捕集など最もニーズがあるので特に好ましい。細菌やウイルスのサイズは、例えば、ブドウ球菌が $0.9\mu\text{m}$ 、大腸菌が $1\mu\text{m}$ 、チフス菌が $0.6\mu\text{m}$ 、天然痘ウイルスが $0.2\mu\text{m}$ 、多くのバクテリアが $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 程度であるので、これらを捕集できるサイズに多孔質半導体膜の細孔径を制御すればよいことになる。

## 【0025】

細孔径が $0.001\mu\text{m}$ 以下の場合、ガス分離膜としても作用させることができる。例えば、毒性ガスを含む2種以上の混合ガスから、毒性ガスのみを細孔内に透過させ、透過する際に、細孔壁が紫外線発光して毒性ガスを分解できるなどの効果を持たせることが出来る。微細孔にするには、半導体膜を構成する結晶粒子を微細化することが必要であるが、微細化により量子サイズ効果が発現するので、用いる半導体材料のバンド端よりも波長の短い発光を生じさせることもできる。多孔質半導体膜の厚さは $1\sim 1000\mu\text{m}$ が好ましい。

## 【0026】

多孔質半導体膜を担持する多孔体基材としては、紫外線耐性があり、かつ半導体膜を形成するためある程度の耐熱性が必要であることから、セラミックスま

たは金属材料を用いることが必要である。金属、またはSiC、GaNなどの導電性セラミックスを基材とすると、これが同時に電極となるので発光素子を作製するときに都合がよい。

## 【0027】

多孔体基材の平均細孔径は、0.01～1000  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。これ未満では、濾過時の圧力損失が大きくなり透過性能が低下する。これを超えると、多孔質半導体膜の形成が困難になる。基材として、柱状に成長した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粒子が3次元的に絡み合った構造を持つ高強度 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体を用いると、基材厚さを低下させることができるので、濾過時の圧力損失を低下させることができる。

## 【0028】

このようなフィルターを用いることにより、従来、濾過膜と発光源が必要であったシステムが1つの製品で事足りることになり、大幅なコスト減はもちろん、設備スペース減、工程減にも通じる。また、半導体発光ダイオードは熱の発生が少ないので、濾過液の温度上昇による変質も抑制できる。

## 【0029】

次に、本発明の多孔質半導体膜の製造方法について述べる。

本発明の多孔質半導体膜は種々の方法により製造することができるが、以下では、特に、化学輸送法、CVD法、昇華法及び通電加熱法を用いて製造する場合を例にとって説明する。

## 【0030】

## (1) 化学輸送法

化学輸送法は、例えば図2に示される装置を用いて行うことができる。

ZnO粉末と黒鉛粉末との混合粉末をボートに載せ、これをAr気流中、温度900～925℃で加熱して、ZnガスとCOガスを発生させる。炉の中心よりやや外れた位置に、予め金をコーティングした $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体基材を置くと、発生したガスが輸送され、基材上で反応して、結晶性の優れたZnOウィスカーが析出する。これに、図1に示したように電極を形成し、電圧印加することにより、ZnOのバンドギャップに相当する波長370 nmの紫外線が発生する。

## 【0031】

## (2) CVD法

CVD法は、例えば図3(a)に示される装置を用いて行うことができる。

GaN粉末をアルコールに分散して懸濁液を調製し、これを多孔体基材で濾過することにより、GaNの多孔質堆積層(ケーキ層)を持つ多孔体基材(図3(b))を作製する。炉内に多孔体基材を設置し、基板を600℃程度に保持した状態にする。炉内の別の場所に設置した液体Gaを850℃程度に加熱した状態で、HClガスとキャリアガスであるH<sub>2</sub>ガスを導入することにより、GaCl<sub>3</sub>ガスが発生し、これが基材上に搬送されて、別口から導入されたNH<sub>3</sub>ガスと反応して、多孔体基材上に形成されたGaN粒子をネットキングさせてGaN多孔質膜が生成する(図3(c))。

## 【0032】

## (3) 昇華法

昇華法は、例えば図4に示される装置を用いて行うことができる。

AlN粉末をルツボ内に装填し、2100℃の高温で加熱してAlガスとN<sub>2</sub>ガスを発生させる。ルツボよりも200℃程度低温の部位にセラミックス多孔体基材を設置すると、多孔体基材上にAlN微結晶からなる多孔質膜が生成する。これは通常昇華法と呼ばれるプロセスで、SiC単結晶育成に使用されるが、析出速度を極めて大きくするように調整すると、単結晶ではなく、多孔質な多結晶膜が生成する。生成するAlNは柱状形状または六角板状形状を有する。

## 【0033】

## (4) 通電加熱法

図5に示すように、ZnOの粉末を水に分散させた懸濁液を多孔体基材で濾過して、基材表面にケーキ層と呼ばれるZnOの堆積層を形成する。ZnOケーキ層に電極を形成し、通電加熱することにより、表面が1000℃以上の温度に加熱されてZn蒸気と酸素又はH<sub>2</sub>O蒸気が発生し、これが基材表面で再度、反応凝縮してZnOウイスカーが生成する。

ZnOの粉末にAuやAgの粉末を混合して同様に通電加熱してもよい。この

場合、生成したガス種は、加熱によって溶融した該金属液中に溶解後、析出する、いわゆる VLS（気液固相関与）機構によりウイスカーが生成する。この方法では、ウイスカー同士あるいはウイスカーと基材は金属相を介して強固に密着しているという利点がある。

#### 【0034】

また、多孔質半導体を作製するその他の方法としては、上記したワイドバンドギャップ半導体基板を陽極酸化処理して、表面層に微細な気孔を基板と垂直方向に形成する方法がある。

また、陽極酸化法は次のプロセスにも応用できる。すなわち、一般的に広く用いられている p n 接合構造を持つ発光ダイオード（緻密体）を一旦製作し、これに電極を形成する前に陽極酸化または微細加工によって貫通孔を形成して多孔質化することもできる。

特に、陽極酸化によって形成された気孔は、数 Å ～ 数十 Å と非常に微細なため、用いる半導体のバンドギャップに相当する波長よりも短い波長の発光を得るには優れた方法であり、また、基板に垂直な微細貫通孔が形成されるために、ガス分離機能を付与するには特に優れた方法と言える。

#### 【0035】

次に、実際に作製する発光濾過フィルターの構造について説明する。

##### （1）濾過層が発光層を兼ねる構造（図 6（a））

多孔質支持体の表面に多孔質半導体層が形成されており、多孔質支持体および多孔質半導体層の表面には電極が形成されている。電極が全面を覆うと濾過機能が発現しないので、電極は櫛形形状としている。なお、インジウムスズ系酸化物導電材料（ITO 膜）を電極とする場合は、ITO 膜を多孔質構造にすれば、全面を覆ってもかまわない。

液体またはガス中に存在する被捕集物は、濾過層で捕集されると同時に、発生する紫外線により分解または殺菌される。

#### 【0036】

##### （2）濾過層と発光層とが異なる構造（図 6（b））

濾過層自体が支持体となっており、多孔質半導体層の両表面には櫛形電極が形

成される。発光層に直接電位を与えるために、一方の電極は濾過層に埋め込まれた構造になっている。

液体またはガス中に存在する被捕集物は濾過層で捕集され、清澄流体に紫外線が照射される。このタイプのフィルターは、紫外線が直接被捕集物に照射されないが、濾過層を通った清澄化した流体に紫外線を照射し、清澄流体中に残存する細菌等を殺菌する効果がある。

#### 【 0 0 3 7 】

尚、濾過対象が導電性液体の場合、印加された電圧は半導体層のみならず、液体中にも通電されるので、この場合は、半導体層や基材の電気伝導率を高くするほど半導体層を流れる電流値が大きくなり発光に寄与するので好ましい。

#### 【 0 0 3 8 】

また、上記（１）及び（２）の構造において、発光層に発光ダイオードとしての性能、すなわち、より低電力で高い発光効率を発揮させるためには、一般に用いられている  $p-n$  接合構造や量子井戸構造などを用いてもよい。

図 7（a）はその一例であり、 $SiC$  多孔体基材上に形成された多孔質  $GaN$  層は 3 層に分かれており、活性層に注入された電子と正孔対から発光が生じる。このような構造の場合、 $p-GaN$  層の厚さを小さくすると、発光層から発生する紫外線が  $p-GaN$  層の表面にも到達しやすくなり有機物や細菌などの分解、殺菌がより効率よく行われる。

また、図 7（b）のように、活性層である  $AlGaN$  よりもバンドギャップの大きい  $AlN$  で  $p-n$  接合を形成すれば、活性層から発生した紫外線は、 $AlN$  を透過しやすくなるので好ましい。

#### 【 0 0 3 9 】

##### 【実施例】

以下では実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【 0 0 4 0 】

##### 【実施例 1】

基材として、 $SUS316$  製多孔体（直径 25 mm、厚さ 1 mm）にスパッタ

法によりAuを50Åコーティングしたものをを用いた。基材の気孔率は50%、細孔径は10 $\mu$ mであった。

平均粒径1 $\mu$ mのZnO粉末と黒鉛粉末との混合粉末をアルミナボートに載せ、これと基材を大気圧のAr気流中、温度925℃に保持した管状炉に挿入して30分加熱した。原料粉末は炉心管の中心に設置し、基材は中心よりやや低い温度域に保持された下流側に設置した。

加熱後の基材表面にはウィスカーが生成していた。X線回折の結果、ウィスカーはZnOであることが分かった。

#### 【0041】

得られた試料から、次の試料1、試料2を作製した。

〔試料1〕：試料のウィスカーの表面および基材面に電極を形成した。

〔試料2〕：チタンのアルコキシド試薬であるチタンイソプロポキシドTi( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )<sub>4</sub>をエタノールに溶解させて溶液を調製した。この溶液を試料のZnOウィスカー表面に噴霧した後、大気中、温度500℃で1時間加熱してZnO表面にTiO<sub>2</sub>をコーティングした。次いで、ウィスカーの表面および基材面に電極を形成した。

#### 【0042】

上記試料1、2について次の評価を行った。

##### ①発光特性の評価

試料1に通電して発光波長と強度を測定した。その結果を図8に示す。図に示されるように、ZnOのバンド端波長に相当する370nmの波長の発光のみが確認された。

#### 【0043】

##### ②濾過特性の評価

図9(a)に示すように、SUSホルダー内に試料2を装填した。一方、ディーゼルパティキュレート(DP：平均粒径5 $\mu$ m)を容積10リットルの図9(b)に示すタンク中に噴霧し、濃度100ppmのガスとした。試料2に電圧を印加しながら、試料2のウィスカー側からガスを供給して2hr循環濾過した。2hr後のタンク中のDP濃度を測定した結果、ゼロであった。また、ZnO表



面にもDPはほとんど存在していなかった。

#### 【0044】

一方、電圧を印加しないで循環濾過した場合は、2hr後のDPの濃度は30ppmとゼロにはならず、ZnO表面には多量のDPが存在していた。

以上の結果から、電圧が印加された場合は、波長370nmの紫外線が発生し、TiO<sub>2</sub>光触媒がこの紫外線を吸収して、光触媒作用によりDPを分解したと考えられる。電圧を印加しなかった場合に濃度が30ppmまで低下したのは、ZnOウィスカー層でDPの一部が捕集されたためと考えられる。

#### 【0045】

##### 【実施例2】

基材として、SiC多孔体（直径25mm、厚さ1mm）を用いた。気孔率は50%、細孔径は10μmであった。

図4に示すように、ルツボ内に装填したAlN粉末（純度99.99%、不純物として0.01%Mg）とSiC多孔体基材を超高温炉に設置した。炉内を真空引きした後、原料部を2000～2200℃に、基材部を1900℃に昇温した。続いてN<sub>2</sub>ガスを導入し、炉内圧力を40KPaに保持した。その後2hr保持してから室温まで冷却した。

加熱後の基材表面にはウィスカーが生成していた。X線回折の結果、ウィスカーはAlNであることが分かった。

#### 【0046】

原料部の温度を2200℃として得られた試料のウィスカーの表面および基材面に電極を形成したものを〔試料3〕とし、原料部の温度を2000℃として得られた試料に電極を形成したものを〔試料4〕として、この試料3、4について次の評価を行った。

#### 【0047】

##### ①発光特性の評価

試料3、4に通電して発光波長と強度を測定した。その結果を図10に示す。

試料3からは、AlNのバンド端波長（200nm）に近い、254nmの波長の発光のみが確認され、極めて高い結晶性を持つAlNウィスカーであること

が確認できた。

試料4からは、254 nm以外に、470 nm付近にも発光が見られたことから、結晶性は若干悪く、欠陥に起因すると考えられる深い準位からの発光も起きていると考えられる。

#### 【0048】

##### ②濾過特性の評価

大腸菌（平均サイズは0.5  $\mu$ m）を図9（b）に示す容積10リットルのタンク中に噴霧し、濃度100 ppmのガスとし、試料3、4に電圧を印加しながら、試料のウィスカー側からガスを供給して5 hr 循環濾過した。5 hr 後のタンク中の大腸菌濃度を測定した結果、試料3はゼロであったが、試料4は5 ppmであった。また、試料3、4のAlNウィスカー層表面には死滅した大腸菌が多数存在していた。このように、254 nmの発光強度が高いほど、殺菌効果は高いことが分かる。

#### 【0049】

一方、電圧を印加しないで循環濾過した場合は、大腸菌濃度は50 ppmと大きく減少しておらず、試料4のAlN表面には、多量の生きた大腸菌が存在していた。以上の結果から、循環濾過によりガス中の大腸菌がAlNウィスカー層に捕集されるが、電圧を印加しなかった場合は、濃度が50 ppmまで低下するものの、AlNウィスカー層表面には生きた大腸菌が残存してしまう。電圧が印加された場合は、波長254 nmの紫外線が発生し、大腸菌のDNAを直接破壊して死滅させたと考えられる。

#### 【0050】

##### 【実施例3】

基材として、SUS316多孔体（直径25 mm、厚さ1 mm）を用いた。気孔率は40%、細孔径は3  $\mu$ mであった。

図11に示すように、平均粒径1  $\mu$ mのGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末と黒鉛粉末の混合粉末をアルミナボートに載せ、これと基材をNH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>気流中、温度900℃に保持した管状炉に挿入して1 hr 加熱した。原料粉末は炉心管の中心に設置し、基材は中心より低い650℃に保持された下流側に設置した。

加熱後の基材表面には、ウィスカーが生成していた。X線回折の結果、ウィスカーはGaNであることが分かった。

【0051】

得られた試料から、次の試料1、試料2を作製した。

〔試料5〕：試料のウィスカーの表面および基材面に電極を形成した。

〔試料6〕：チタンのアルコキシド試薬であるチタンイソプロポキシド $Ti(OC_2H_5)_4$ をエタノールに溶解させて溶液を調製した。この溶液を試料のGaNウィスカー表面に噴霧した後、大気中、温度 $500^{\circ}C$ で1時間加熱してGaN表面に $TiO_2$ をコーティングした。次いで、ウィスカーの表面および基材面に電極を形成した。

【0052】

上記試料5、6について次の評価を行った。

①発光特性の評価

試料5に通電して発光波長と強度を測定した。その結果を図12に示す。図に示されるように、GaNのバンド端波長にほぼ相当する $367\text{nm}$ の波長の発光のみが確認された。

【0053】

②濾過特性の評価

$NO_x$ ガスを図9(b)に示される容積10リットルのタンク中に噴霧し、濃度 $100\text{ppm}$ のガスとした。一方、試料4を図9(a)に示すようにSUSホルダー中に装填し、電圧を印加しながら、試料のウィスカー側からガスを供給して2hr循環濾過した。2hr後のタンク中の $NO_x$ 濃度を測定した結果、ゼロであった。

一方、電圧を印加しないで循環濾過した場合は、2hr後の $NO_x$ 濃度は $100\text{ppm}$ と変わらなかった。

以上の結果から、電圧が印加された場合は、波長 $367\text{nm}$ の紫外線が発生し、 $TiO_2$ 光触媒がこの紫外線を吸収して、光触媒作用によりDPを分解したと考えられる。

【0054】

## 【発明の効果】

本発明の多孔質半導体は、連通孔を有する多孔質構造の半導体であり、特にバンドギャップが大きい材料に焦点を置いている。これに電圧を印加する等により、紫外線や短波長の可視光線を発光させることができると共に、気体や液体中に存在する特定サイズの粒子を選択的に捕集する機能も兼ね備える。

## 【0055】

本発明の多孔質半導体を用いたフィルターは、有機物や細菌、ウイルス等をフィルター表面または内部で捕捉し、さらに、捕捉したこれらの捕集物に対して、極めて近距離で紫外線を照射することができ、その結果、捕集物を分解・殺菌することができる極めてコンパクトサイズのフィルターとなる。

## 【0056】

本発明の多孔質半導体を用いたフィルターは、大気中の汚染物質となる $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 、 $\text{CO}$ ガス、ディーゼルパーティキュレート、花粉、埃、ダニ等の分解除去、下水中に含まれる有機化合物の分解除去、一般の細菌、ウイルス等の殺菌光源、化学プラントで発生する有害ガスの分解、臭い成分の分解、照明用の紫外線光源、光触媒の光源、超純水製造装置における殺菌光源等、様々な分野に応用できる。

また、製品種としては、上記分野のあらゆるフィルターに展開でき、自動車排ガス処理用ハニカム材、空気清浄機用フィルター、下水濾過フィルター、各種浄水器、防虫剤などにも応用可能である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明の濾過フィルターの構造及び作用を示す模式図である。

## 【図2】

本発明の濾過フィルターを化学輸送法によって得るための装置の概略図である。

## 【図3】

本発明の濾過フィルターをCVD法によって得るための装置の概略図である。

## 【図4】

本発明の濾過フィルターを昇華法によって得るための装置の概略図である。

【図 5】

本発明の濾過フィルターを通電加熱法によって得るためのプロセスの概略図である。

【図 6】

本発明の濾過フィルターに電極を取り付けた時の構造及びその作用を示す模式図である。

【図 7】

p n 接合構造を有する本発明の濾過フィルターの構造を示す模式図である。

【図 8】

実施例 1 で得られた多孔質半導体の発光スペクトルを示す図である。

【図 9】

評価試験に用いた装置の概略図である。

【図 1 0】

実施例 2 で得られた多孔質半導体の発光スペクトルを示す図である。

【図 1 1】

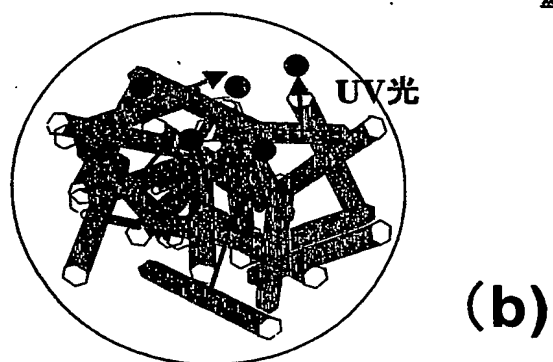
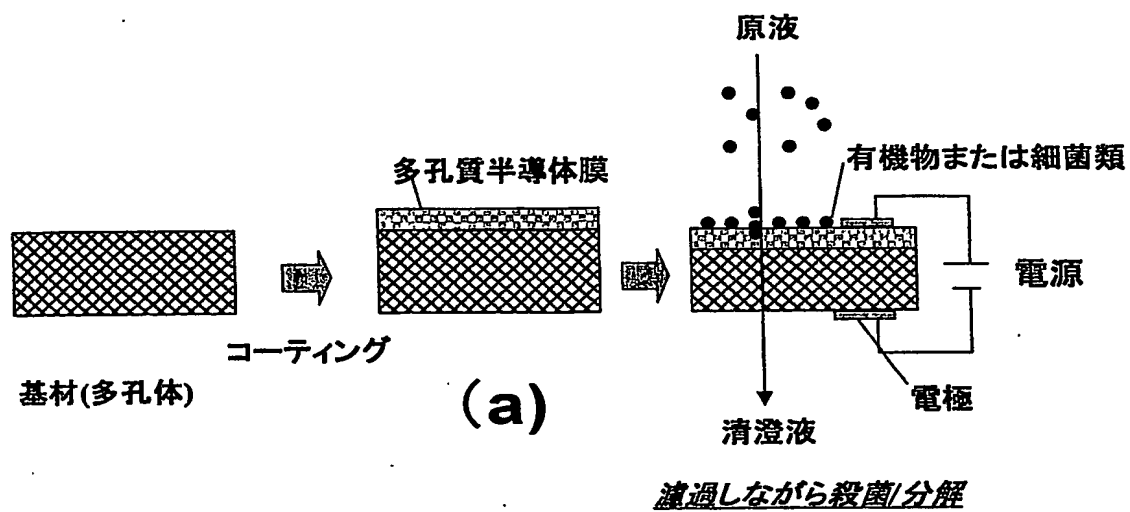
実施例 3 で G a N の多孔質半導体を製造するのに用いた装置の概略図である。

【図 1 2】

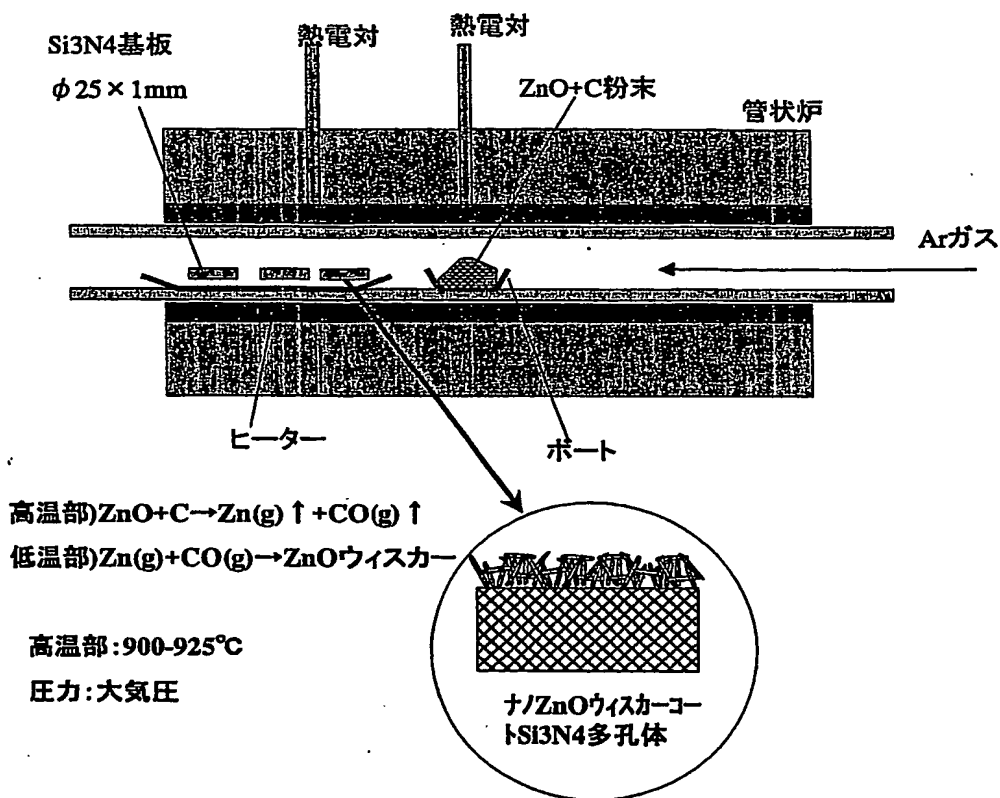
実施例 3 で得られた G a N の多孔質半導体の発光スペクトルを示す図である。

【書類名】 図面

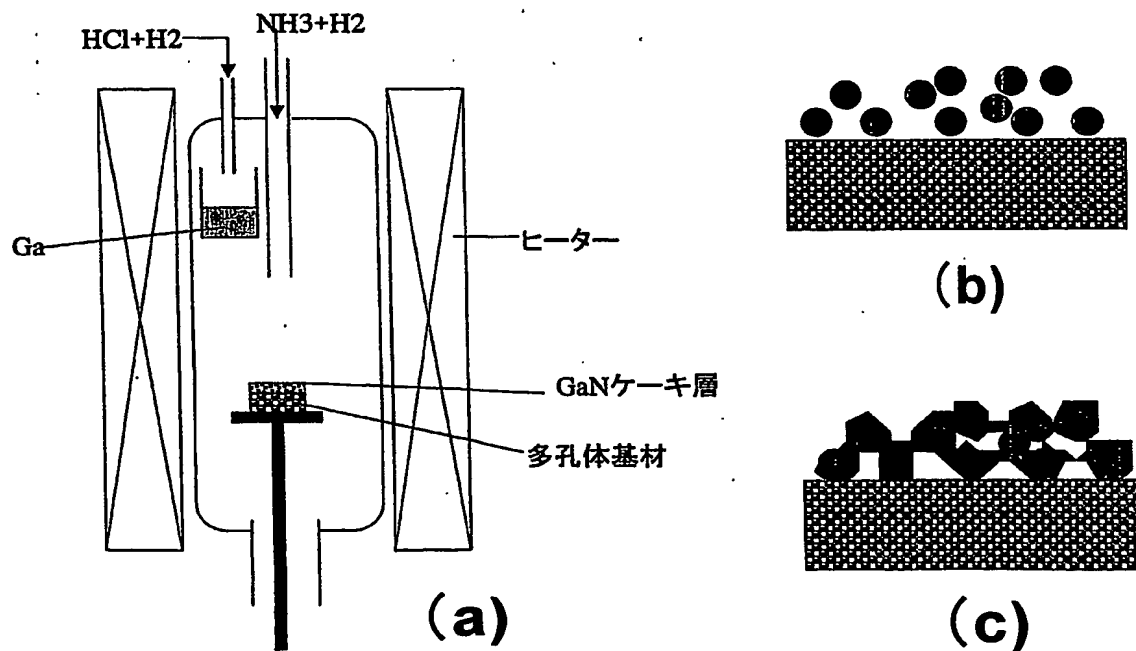
【図1】



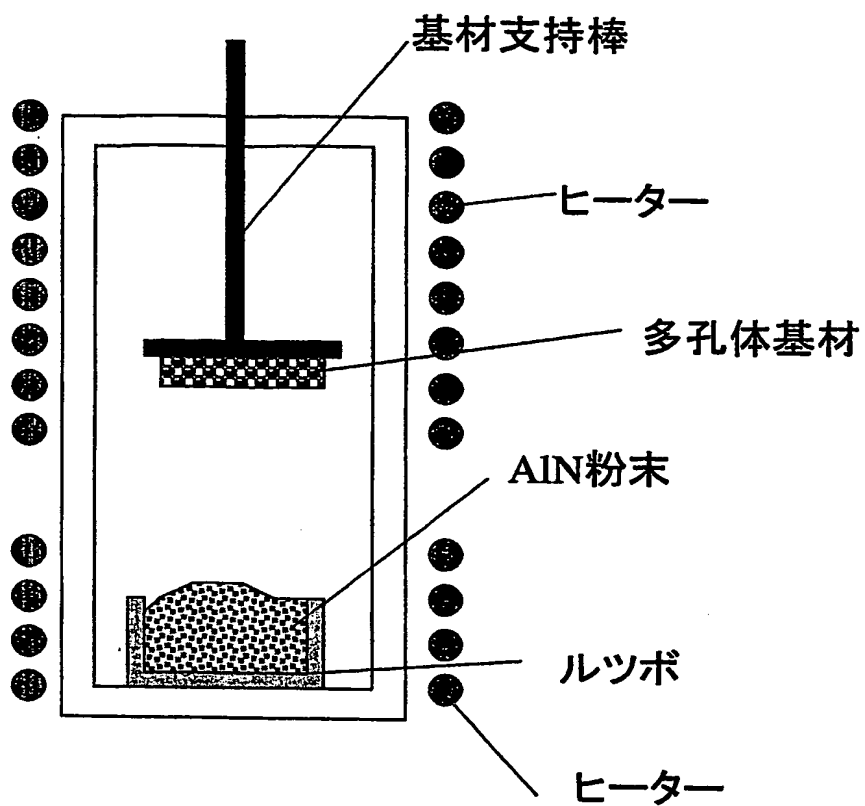
【図 2】



【図 3】

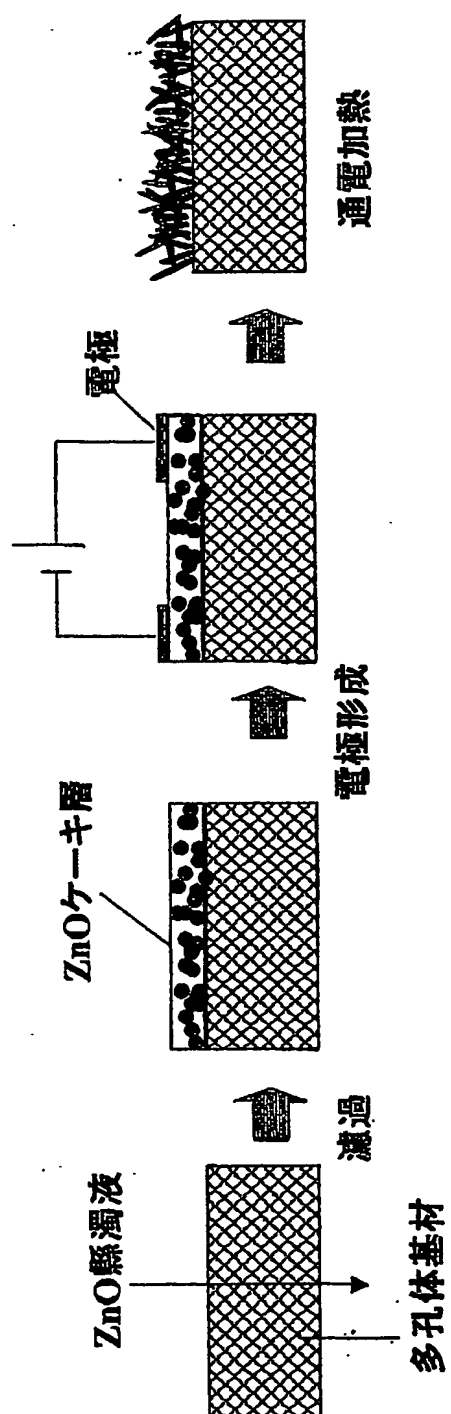


【図4】

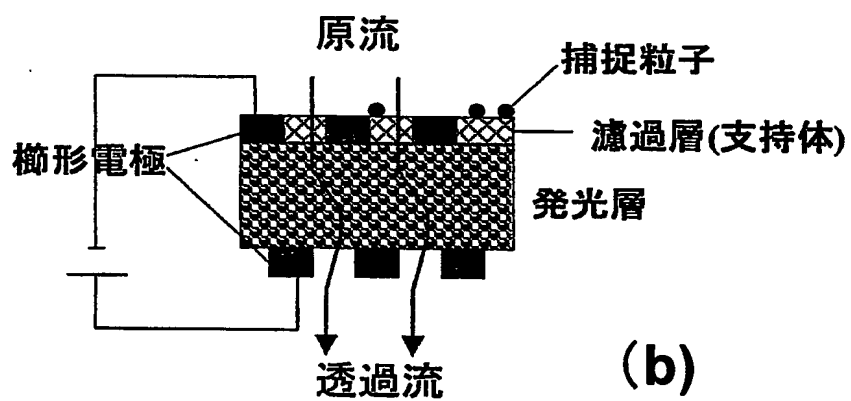
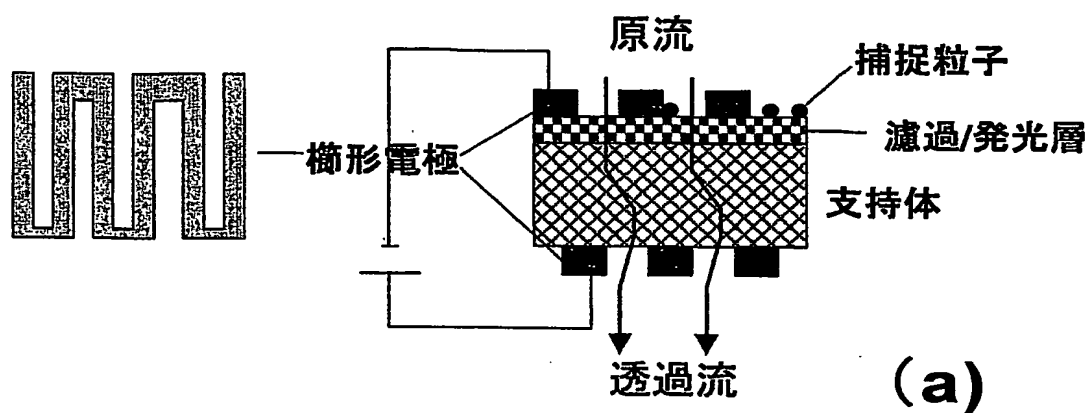




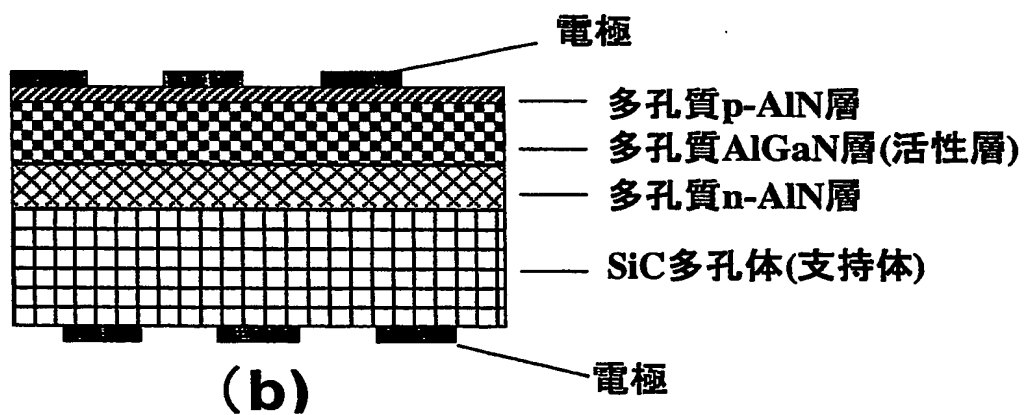
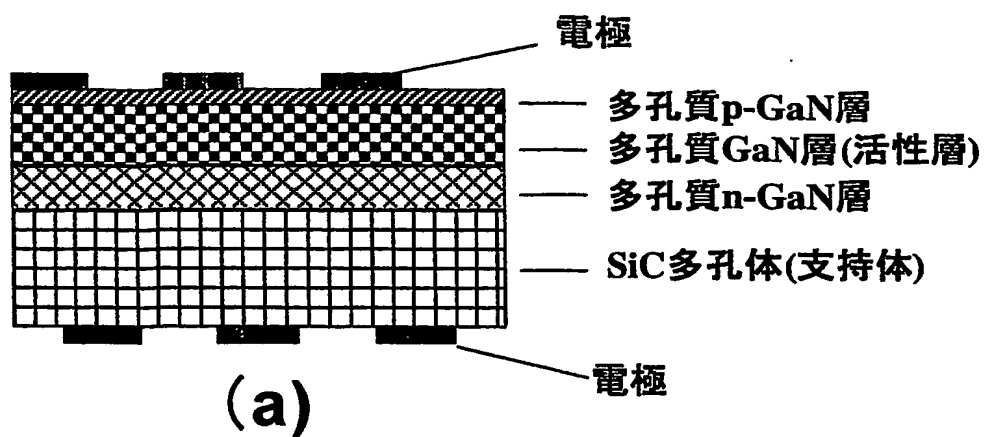
【図5】



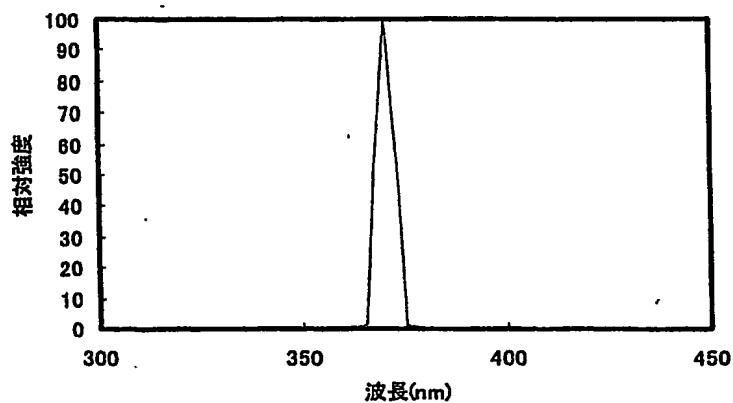
【図6】



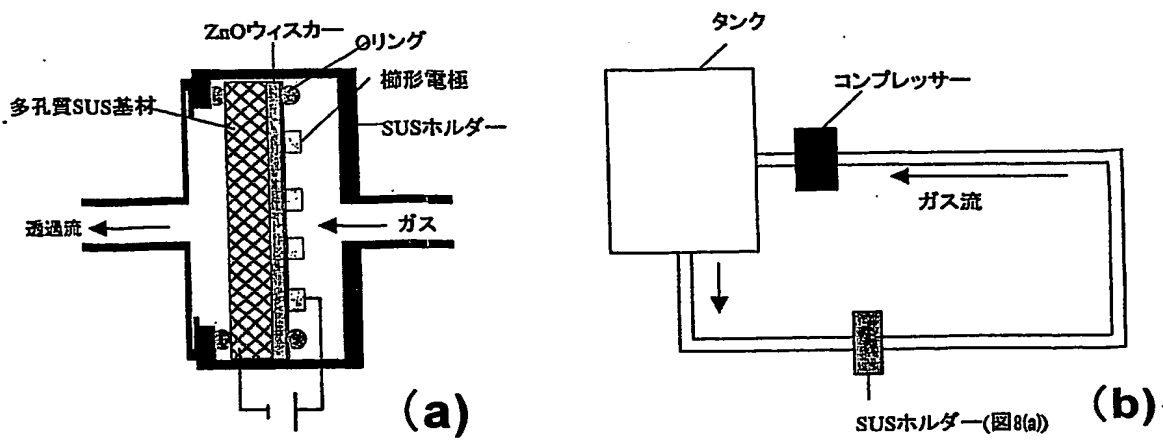
【図 7】



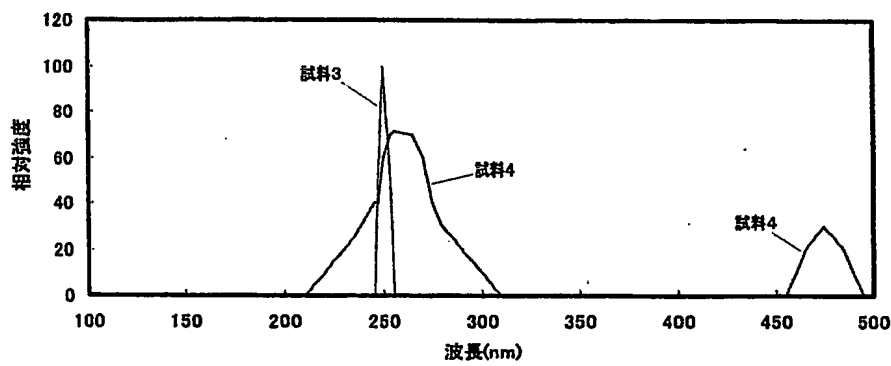
【図 8】



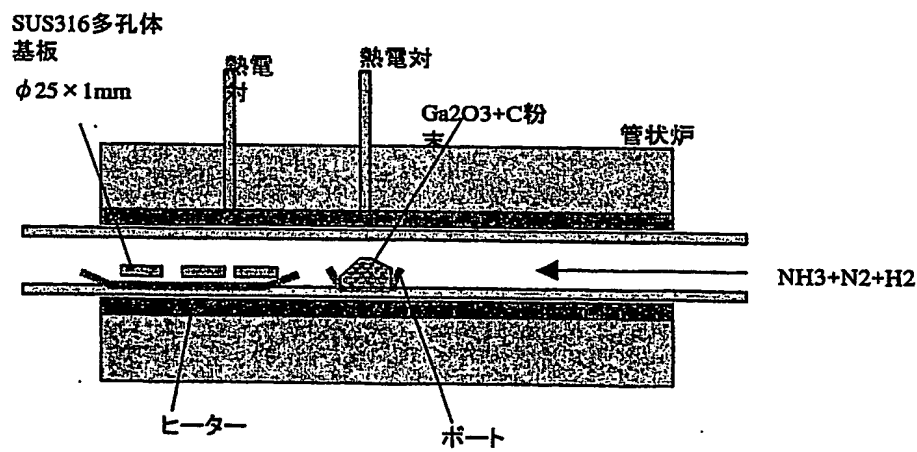
【図 9】



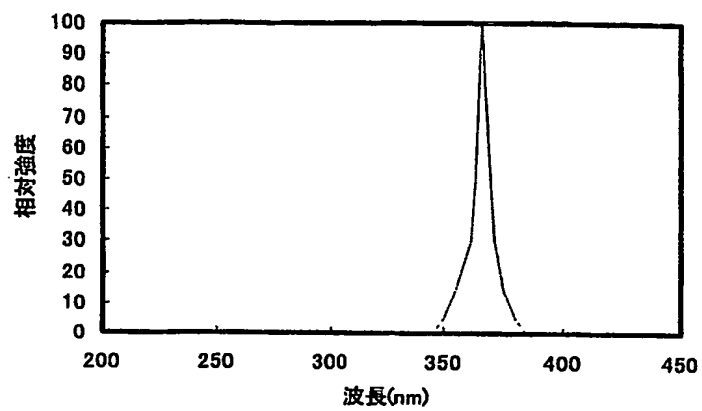
【図 10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書

【課題】 有機物、細菌、ウイルス、その他の有害物質の捕集並びに捕集物の殺菌及び分解を低コストで極めて効率よく行うことができるフィルターを提供すること

【解決手段】 気孔率30%以上のセラミックス（例：SiC、GaN及びAlN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）又は金属の多孔体を基材とし、この内部、または表面に、エレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンスまたはフォトルミネッセンスによる発光機能を有する半導体材料（例：GaNやAlN、ZnO等）からなる気孔率30以上の多孔質半導体を形成する。これに電極を設けてフィルターとし、電圧をかけて紫外線を発光させながら、流体を濾過処理して、有害物等を濾過すると同時に殺菌、分解処理を行う。

【選択図】 図1

特 2002-202837

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-202837
受付番号	50201017779
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 7月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 7月11日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002130]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
氏 名	住友電気工業株式会社



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**